

Symrise GmbH & Co. KG
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden

O/W-Emulgator, O/W-Emulsion und deren Verwendungen

Die Erfindung betrifft einen O/W-Emulgator, eine hieraus gefertigte O/W-Emulsion sowie deren Verwendungen.

Als das größte Organ des Menschen übt die menschliche Haut zahlreiche lebenswichtige Funktionen aus. Mit durchschnittlich etwa 2 m² Oberfläche beim Erwachsenen kommt ihr eine herausragende Rolle als Schutz- und Sinnesorgan zu. Aufgabe dieses Organs ist es, mechanische, thermische, aktinische, chemische und biologische Reize zu vermitteln und abzuwehren. Außerdem kommt ihr eine bedeutende Rolle als Regulations- und Zielorgan im menschlichen Stoffwechsel zu.

10 Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z. B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z. B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) zu

- 2 -

stärken oder wiederherzustellen sowie ihre Hornschicht bei auftretenden Schäden in ihrem natürlichen Regenerationsvermögen zu unterstützen. Werden die Barriereeigenschaften der Haut gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen. Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliches Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Unter Emulsionen versteht man heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinsten Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert. Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird. Natürlich ist dem Fachmann eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, stabile O/W-Zubereitungen zur kosmetischen oder dermatologischen Anwendung zu formulieren, beispielsweise in Form von Cremes und Salben, die im Bereich von Raum- bis Hauttemperatur streichfähig

sind, oder als Lotionen und Milche, die in diesem Temperaturbereich eher fließfähig sind. Diese Systeme enthalten in der Regel Emulgatoren.

Emulgatoren sind Hilfsmittel zur Herstellung und zur Stabilisierung von Emulsionen, die in der Regel als ölige bis wachsartige, aber auch pulverförmige Stoffe vorliegen. Zur Stabilisierung von Emulsionen über einen längeren Zeitraum werden Emulgatoren benötigt, welche die Entmischung der beiden Phasen, z.B. Öl und Wasser, zum thermodynamisch stabilen Endzustand unterbinden bzw. so lange verzögern, bis die Emulsion ihre Bestimmung erfüllt hat.

Emulgatoren setzen die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen herab und erreichen neben der Verringerung der Grenzflächenarbeit auch eine Stabilisierung der gebildeten Emulsion. Emulgatoren stabilisieren die gebildete Emulsion durch Grenzflächenfilme sowie durch Ausbildung sterischer oder elektrischer Barrieren, wodurch das Zusammenfließen (Koaleszenz) der emulgierten Teilchen verhindert wird. Sowohl Elastizität als auch Viskosität der Grenzflächenfilme sind wichtige Faktoren der Emulsionsstabilisierung und werden stark vom Emulgator beeinflusst. Die Stabilisierung einer bereits gebildeten Emulsion ist die wichtigste Eigenschaft der Emulgatoren und bedeutsamer als die Erleichterung der primären Verteilung der Phasen, da hierfür mechanische Hilfsmittel in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen. Die wichtigsten Anforderungen an Emulgatoren sind:

- a) Der Emulgator muss sich an der Grenzschicht zwischen den Phasen anreichern. Dazu muss er über grenzflächen- bzw. oberflächenaktive Eigenschaften verfügen, d.h. die Grenzflächenspannung der nichtmischbaren Phasen reduzieren.
- b) Der Emulgator muss ferner entweder die Teilchen aufladen, so dass sie sich gegenseitig abstoßen oder eine stabile, vielfach

- 4 -

hochviskose oder sogar feste Schutzschicht um die Teilchen bilden.

Diese Eigenschaften reichen bereits für viele Anwendungen aus. Für die Herstellung besonders langzeitstabiler Emulsionen muss das Aufräumen
5 oder Sedimentieren der dispergierten Teilchen jedoch verhindert und deren Neigung zum Zusammenfließen noch weiter herabgesetzt werden. Dies erreicht man durch Viskositätserhöhung der äußeren Phase und/oder die Ausbildung von schützenden viskosen Strukturen, z.B. von flüssigkristallinen oder Gelphasen. Das Emulgatorsystem muss in die-
10 sem Fall zusätzlich zum eigentlichen Emulgator noch eine weitere Komponente enthalten, die als Co-Emulgator, Stabilisator oder je nach Wirkmechanismus auch als Konsistenzgeber oder Schutzkolloid bezeichnet wird.

Damit Verbindungen als Emulgator wirksam sein können, müssen sie
15 eine bestimmte Molekül-Struktur aufweisen. Strukturelles Kennzeichen solcher Verbindungen ist ihr amphiphiler Molekül-Aufbau. Das Molekül einer solchen Verbindung besitzt wenigstens eine Gruppe mit Affinität zu Substanzen starker Polarität (polare Gruppe) und wenigstens eine Gruppe mit Affinität zu unpolaren Substanzen (apolare Gruppe). Bei der
20 polaren Gruppe handelt es sich um eine funktionelle Gruppe, deren Elektronenverteilung dem Molekül ein beträchtliches Dipolmoment verleiht. Diese Gruppe bedingt die Affinität zu polaren Flüssigkeiten, insbesondere die Affinität zu Wasser, und den hydrophilen Charakter der Verbindung. Aus diesem Grund wird die polare Funktion auch als
25 hydrophile Gruppe bezeichnet.

Die apolare Gruppe ist hingegen der Teil des Moleküls, dessen Elektronenverteilung keinen nennenswerten Beitrag zum Dipolmoment leistet. Der apolare Rest bedingt die Affinität zu apolaren Flüssigkeiten, insbesondere organischen Lösungsmitteln geringer Polarität, weshalb diese
30 Funktion auch als lipophile Gruppe bezeichnet wird. Die gemeinsame

- 5 -

Anwesenheit hydrophiler und lipophiler Gruppen im Molekül ermöglicht Emulgatoren das Eingehen von Wechselwirkungen, sowohl mit hydrophilen als auch mit lipophilen Phasen. An der Grenzfläche tritt dadurch eine Orientierung ein, die Voraussetzung für die Grenzflächenaktivität solcher Verbindungen ist.

Ein entscheidendes Merkmal für die Charakterisierung von Emulgatoren ist das Verhältnis von hydrophilen zu lipophilen Anteilen im Molekül, ausgedrückt als hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht (HLB-System), zu deren Bestimmung es viele experimentelle und theoretisch-mathematische Methoden gibt, die insgesamt auf einer Bestimmung des Verhältnisses von hydrophilen zu lipophilen Gruppen im Molekül-Anteil beruhen. Emulgatoren mit hohem HLB-Wert ergeben O/W-Emulsionen, solche mit niederem HLB-Wert bilden bevorzugt W/O-Emulsionen.

Aus dem Stand der Technik sind allerdings nur wenige O/W-Emulgatoren bekannt, die so dünnflüssig O/W-Emulsionen bilden, dass diese beispielsweise sprühbar wären. Sie beinhalten zumeist Polyethylenglykole. Zudem haben dünnflüssige O/W-Emulsionen des Standes der Technik häufig den Nachteil, dass sie instabil, auf einen engen Anwendungsbereich oder eine begrenzte Einsatzstoffauswahl begrenzt sind. Dünnflüssige, kaltherstellbare O/W-Emulsionen, in denen beispielsweise stark polare Öle – wie die in handelsüblichen Produkten sonst häufig verwendeten Pflanzenöle – ausreichend stabilisiert sind, gibt es daher zur Zeit auf dem Markt nicht. O/W-Emulsionen mit einer geringen Viskosität, die eine Lagerstabilität aufweisen, wie sie für markt-gängige Produkte gefordert wird, sind nach dem Stand der Technik nur sehr aufwendig zu formulieren. Dementsprechend ist das Angebot an derartigen Formulierungen äußerst gering. Gleichwohl könnten derartige Formulierungen dem Verbraucher bisher nicht gekannte kosmetische Leistungen bieten.

- 6 -

Aus der EP 1 049 452 ist eine dünnflüssige kosmetische oder dermatologische O/W-Emulsion bekannt, die einen oder mehrere partiell neutralisierte Ester von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure und ein oder mehrere Fettalkohole gewählt
5 aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylalkohole mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen enthält.

Die US 2003/0012801 offenbart eine spezielle Emulsion, die ein oder mehrere partiell neutralisierte Ester von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure, Cyclodextrinen und
10 Retinoiden enthält.

Aus der WO 99/62468 ist ein Haarpflegemittel bekannt, das neben einem speziellen Pentaerythritolester-Öl eine zweite Ölkomponente enthält. Beispielhaft für die zweite Ölkomponente werden u.a. Zitronensäureesteröle nach einer sehr allgemein gehaltenen Formel mit ungesättigten Alkylresten zwischen 1 bis 30 Kohlenstoffatomen beansprucht. Konkrete Verbindungen dieser Substanzklasse werden nicht aufgeführt.
15

Der vorliegenden Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, einen O/W-Emulgator zur Verfügung zu stellen, der die Nachteile des Standes der Technik überwindet.

20 Diese Aufgabe wird durch den O/W-Emulgator mit dem in Anspruch 1 genannten Merkmalen sowie die dazu gehörigen Verwendungen gelöst.

Erfindungsgemäß enthält der O/W-Emulgator

(a) 70 bis 90 Gew.% Glyceryloleatcitrat und

(b) 10 bis 30 Gew.% eines Viskositätsmodifizierers mit einer Viskosität im Bereich von 1 bis 10.000 mPas.
25

- 7 -

Der erfindungsgemäße O/W-Emulgator zeichnet sich vornehmlich aus durch:

- Herstellbarkeit von O/W Emulsionen im heiß/heiß-, heiß/kalt- und insbesondere im kalt/kalt-Verfahren,
- 5 - Bildung thermostabiler Emulsionen bei bereits niedriger Einsatzkonzentration von z.B. kleiner 2 %,
- seine multivalentene Einsetzbarkeit sowohl für höherviskose Cremes, mittelviskose Milchen und Lotionen, als auch für dünnflüssige, sprühfähige Lotionen,
- 10 - eine verbesserte Dispergierung von Feststoffen in Emulsionssystemen gegenüber bekannten O/W-Emulgatoren,
- die Erhöhung der Verteilbarkeit von eingearbeiteten Feststoffen gegenüber bekannten O/W-Emulgatoren,
- 15 - ein weitestgehend pH-unabhängiges Verhalten der damit formulierten Rezepturen,
- seine Verwendbarkeit sowohl in Formulierungen mit polaren als auch unpolaren Ölen,
- seine Kompatibilität mit Hydrogelbildnern und Hydrokolloiden,
- die Abwesenheit von Polyethylenglykolen
- 20 - seine Kombinierbarkeit mit Co-Emulgatoren und konsistenzregulierenden Komponenten und

- 8 -

- seine Kombinierbarkeit mit UV-A und UV-B-Filtern zur Verbesserung der Wasserhaftigkeit von Sonnenschutzprodukten.

Mit dem Emulgator gefertigte O/W-Emulsionen zeichnen sich vornehmlich aus durch:

- 5 - Herstellung mit geringem Energieaufwand: die Wasserphase oder sogar Wasser- und Ölphase (bei geeigneter Wahl der weiteren Komponenten) können kalt verarbeitet werden,
- eine gute Viskositätsstabilität,
- eine hohe pH-Stabilität,
- 10 - eine gute Temperaturstabilität,
- sehr feine und homogene Emulsionsstrukturen mit glänzender Oberfläche,
- problemlose Einarbeitung von polaren und unpolaren Ölen, wobei die Einarbeitung des O/W-Emulgators wahlweise über die
- 15 Wasserphase oder die Ölphase erfolgen kann und
- kaufmännische sowie logistische Vorteile hinsichtlich der Beschaffung und Lagerhaltung eines einzigen O/W-Emulgator für Lotionen und Cremes.

20 Vorzugsweise ist das Glyceryloleatcitrat ein Ester von Mono- und/oder Dioleinsäureglyceriden mit Zitronensäure, wobei der Ester insbesondere durch Veresterung von Zitronensäure mit Monooleinsäureglycerid im Molverhältnis von 0,3:1 bis 1,5:1, bevorzugt 0,7:1 bis 1,2:1, erhältlich ist. Glyceryloleatcitrat mit den vorgenannten Eigenschaften verbessert ins-

- 9 -

besondere die Stabilität des O/W-Emulgators und hierauf basierender Emulsionen.

Ferner ist bevorzugt, dass das Glyceryleatcitrat durch Neutralisation einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 8, insbesondere 5,8 bis 6,2, insbesondere von 6,0, besitzt (gemessen jeweils in 10%iger 1:1-Wasser/Methanol-Mischung). Besonders bevorzugt sind voll neutralisierte Ester. Zur Neutralisation eignet beispielsweise Natriumhydroxid.

Das Glyceryleatcitrat des erfindungsgemäßen O/W-Emulgators weist vorzugsweise einen HLB-Wert im Bereich von 9 bis 15, insbesondere 11 bis 13 auf.

Ferner ist bevorzugt, wenn der Anteil des Glyceryleatcitrats, d.h. der Komponente (a), am O/W-Emulgator im Bereich von 75 bis 85 Gew.%, insbesondere bei 80 Gew.%, liegt.

Mit den vorgenannten Modifikationen kann die Langzeitstabilität des O/W-Emulgators deutlich verbessert und die Herstellung stabiler O/W-Emulsionen unterstützt werden.

Weiterhin ist bevorzugt, dass die Viskosität des Viskositätsmodifizierers im Bereich von 1 bis 1.000 mPas, besonders bevorzugt 1 bis 100 mPas, liegt. Durch Einhaltung der genannten Bereichsgrenzen kann die Rheologie des O/W-Emulgators so eingestellt werden, daß er bei Raumtemperatur fließfähig ist. Dies ermöglicht die Kaltherstellbarkeit von O/W Emulsionen. Die Viskositätsangaben gelten jeweils für 25°C und sind mit einem Brookfield-Viskosimeter (Modell RV) mit einer für den jeweiligen Viskositätsbereich sinnvollen Spindel und bei einer für die Messung angemessenen Umdrehungszahl ermittelt worden. Es wurde die Viskosität der reinen, erfindungsgemäßen Viskositätsvermittler bestimmt, wobei anstelle des angegebenen Viskosimeters auch andere, für die Messung der dynamischen Viskosität geeignete Viskosimeter Einsatz finden kön-

- 10 -

nen, da sie in der Regel nur ein geringfügig abweichendes Ergebnis liefern.

Vorzugsweise ist der Viskositätsmodifizierer ein natives Öl, insbesondere Capryl- / Capric-Triglycerid (CAS Registry No. 65381-09-1). Letzterer

5 Viskositätsmodifizierer liegt als Blend vor und die im Triglycerid enthaltenden Fettsäuren weisen vorzugsweise einen Anteil der Caprylsäure im Bereich von 50 bis 72 Gew.% und einen Anteil der Capricsäure im Bereich von 26 bis 45 Gew.% auf. Gerade die Wahl von Capryl- / Capric-Triglycerid als Viskositätsmodifizierer hat einen überraschend positiven

10 Effekt sowohl auf die Stabilität des O/W-Emulgators als auch die damit zubereiteten Emulsionen. Capryl- / Capric-Triglycerid ist beispielsweise bei der Henkel KGaA, Deutschland unter dem Handelsnamen Myritol oder bei der Symrise GmbH & Co. KG, Deutschland unter der Bezeichnung Neutralöl (2/950160) erwerbbar.

15 Kosmetische und dermatologische Zusammensetzungen in Form einer Emulsion enthalten vorzugsweise einen Anteil des erfindungsgemäßen O/W-Emulgators an der Gesamtformulierung im Bereich von 2 bis 5 Gew.%. Bei Verwendung von Co-Emulgatoren in Zusammensetzungen vorgenannten Typs liegt deren Anteil an der Gesamtformulierung vor-

20 zugsweise bei 1 bis 10 Gew.%. Gegebenfalls anwesende Stabilisierungsmittel haben vorzugsweise einen Anteil an der Gesamtformulierung von 0,1 bis 5 Gew.%.

Ferner wurde gefunden, dass Glyceryloleatcitrat oder der O/W-Emulgator in einer Emulsion allein oder zusammen mit anderen kosme-

25 tischen Hilfsstoffen folgende Wirkung hat:

Steigerung des Sonnenschutzfaktors von UV-Filtern (UVA und/oder UVB Schutz); Stabilisierung von UV-Filtern (verbesserte Photostabilisation); Verbesserung der Löslichkeit und/oder Suspension von festen UV-Filtern; Erhöhung der Wasserfestigkeit von Sonnenschutzprodukten;

- 11 -

Unterstützung bei der Bildung einer Gelnetzwerkstruktur; Steigerung des
Wirksamkeit von aktiven Stoffen, wie z.B. Antioxidantien, Konser-
vierungsmittel, Aufheller (Skin Lightener) und Bräunungsmittel, Parfüm-
öle, Chelatbildner; Steigerung der Substantivität von aktiven Wirkstoffen
5 auf der Haut und/oder dem Haar; Verbesserung der Verteilung von
kosmetischen Ölen (Pflanzenöle, Mineralöle, Emollients), Wirkstoffen,
Vitaminen, Parfümölen und ätherischen Ölen auf der Haut; Unterstüt-
zung einer gleichmäßigen Verteilung von Repellent-Wirkstoffen; Beitrag
zu einer optimalen Verteilung von Konservierungssystemen in der Was-
10 serphase; Unterstützung die Barriere-Funktion der Haut; Reduktion der
Agglomerationsrate von anorganischen UV-Filtern (Titandioxid, Zink-
oxid) und Farbpigmenten; Unterstützung der Verteilung von Aluminium-
salzen in Antiperspirant-Produkten; Verträglichkeit mit Alkoholen, auch
mit Ethanol; Verbesserte Stabilisierung von Emulsionen als Haupt- oder
15 Coemulgator.

Formulierungsbeispiele: Hautpflegecreme (O/W), Body-Lotion, Sonnen-
schutzcreme (O/W), Sonnenschutzmilch (O/W), sprühbare Sonnenmilch
(O/W), Sensitiv Balsam Roll-on und Creme (O/W), sprühbare Deo-
Lotion, Antiperspirant-Lotion, Haarkurspülung, Haargel-Wax for men,
20 Haarcreme, Getönte Tagescreme, Mascara, Pflegelotion für Feuchttü-
cher.

Glyceryloleatcitrat oder der O/W-Emulgator können zusammen mit
Lichtschutzmitteln formuliert werden. Geeignete Lichtschutzmittel sind
z.B. organische UV-Absorber aus der Klasse der 4-Aminobenzölsäure
25 und Derivate, Salicylsäure-Derivate, Benzophenon-Derivate, Diben-
zoylmethan-Derivate, Diphenylacrylate, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und
deren Ester, Benzofuran-Derivate, Benzylidenmalonat-Derivate, polyme-
re UV-Absorber (enthaltend einen oder mehrere Silizium-organische
Reste), Zimtsäure-Derivate, Campher-Derivate, Trianilino-s-Triazin-
30 Derivate, 2-Hydroxyphenylbenzotriazol-Derivate, 2-Phenylbenzimidazol-

- 12 -

5-sulfonsäure und deren Salze, Anthranilsäurementhylester, Benzotriazol-
zolderivate.

Glyceryloleatcitrat oder der O/W-Emulgator können ferner in kosmeti-
sche und/oder dermatologische Zubereitungen eingearbeitet werden, die
5 Pigmente, bevorzugt feinteilige Pigmente enthalten. Hierbei kann es sich
um organische oder anorganische Pigmente handeln. Bevorzugtes or-
ganisches Pigment ist 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-
(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol] (Tinosorb® M). Anorganische Pigmen-
te oder Mikropigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in
10 Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen sind ins-
besondere Oxide des Titans (TiO₂), Zinks (ZnO), Eisens (z.B. Fe₂O₃),
Zirkoniums (ZrO₂), Siliciums (SiO₂), Mangans (z.B. MnO), Aluminiums
(Al₂O₃), Cers (z.B. Ce₂O₃), Mischoxiden der entsprechenden Metalle
sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Diese Pigmente sind rönt-
15 genamorph oder nichtröntgenamorph. Besonders bevorzugt sind feintei-
lige Pigmente auf der Basis von TiO₂ und ZnO.

Glyceryloleatcitrat oder der O/W-Emulgator können ferner in kosmeti-
sche und/oder dermatologische Zubereitungen eingearbeitet werden, die
wie üblich zusammengesetzt sind und dem kosmetischen und/oder
20 dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und
der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in
der dekorativen Kosmetik dienen. Entsprechend können derartige Zube-
reitungen, je nach ihrem Aufbau beispielsweise als Hautschutzcreme,
Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcreme, Tages- oder Nacht-
25 creme usw. verwendet werden. So können derartige Zubereitungen bei-
spielsweise als Emulsion, Lotion, Milch, Creme, Hydrodispersionsgel,
Balm, Spray, Schaum, Haar-Shampoo, Haar-Pflegemittel, Haar-
Conditioner, Roll-on, Stick oder Make-up vorliegen.

Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, derartige Zubereitungen
30 als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden. Be-

- 13 -

vorzugt sind insbesondere solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Hautpflege- bzw. Schminkprodukts vorliegen.

Zur Anwendung werden die so beispielhaft erwähnten kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

Mineralöle, Mineralwachse; natürlicher Öle wie z.B. Rizinusöl; Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren; Alkylbenzoate; Silikonöle wie Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Diphenylpolysiloxan sowie Mischformen daraus.

Die Lipidphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Veröffentlichung werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, -palmitat, -stearat, -oleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanat, 2-Ethyl-hexylpalmitat, Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat,

- 14 -

Erucyloleat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl, 2-Ethylhexyl 2-Ethylhexanoat, Cetearyl 2-Ethylhexanoat, Diisopropyl Adipat, Triisonanoin.

- 5 Ferner kann die Lipidphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Siliconöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer
- 10 Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.
- 15 Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind ähnlich vorteilhaft zu verwenden, be-

20 spielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wässrige Phase von Zubereitungen im Sinne dieser Erfindung enthält gegebenenfalls vorteilhaft wasserlösliche Pflanzenextrakte, Alkohole, Diöle oder Polyole (Niederalkyl), sowie deren Ether, vorzugsweise

25 Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol-monoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder

- 15 -

-monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole (Niederalkyl), z.B. Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können
5 aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils
10 einzeln oder in Kombination.

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen im Sinne dieser Erfindung können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Antioxidantien, Vitamine, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum
15 Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, Tenside, Emollients, Emulgatoren, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Feuchtigkeitsvermittlern, Fette, Öle, Wachse, Pflanzenextrakte oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie
20 Alkohole, Niederalkylalkohole, Polyole, Niederalkylpolyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Komplexbildner, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Treibgase, Silikone oder Silikonderivate.

Die jeweils einzusetzenden Mengen an kosmetischen oder dermatologischen Hilfs- und Trägerstoffen und Parfüm können in Abhängigkeit von
25 der Art des jeweiligen Produktes vom Fachmann leicht ermittelt werden.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Als günstige Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeignete oder gebräuchliche Antioxidantien verwendet werden.

- 16 -

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.%, insbesondere 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

- 5 Vorteilhaft werden die Antioxidantien aus der folgenden Gruppe gewählt: Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, 3,4-Dihydroxyphenylalanin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide (D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin, Anserin) und deren Derivate, Carotinole, Carotine (z.B. alpha-Carotin, beta-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate, Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl- und N-Acylderivate oder deren Alkylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate sowie Phenolsäureamide phenolischer Benzylamine (z.B. Homovanillinsäure-, 3,4-Dihydroxyphenylelessigsäure-, Ferulasäure-, Sinapinsäure-, Kaffeesäure-, Dihydroferulasäure-, Dihydrokaffeesäure-, Vanillomandelsäure- oder 3,4-Dihydroxymandelsäureamide des 3,4-Dihydroxybenzyl-, 2,3,4-Trihydroxybenzyl- bzw. 3,4,5-Trihydroxybenzylamins), Catecholoxime oder Catecholoximether (z.B. 3,4-Dihydroxybenzaloxim oder 3,4-Dihydroxybenzaldehyd-O-ethyloxim), 2-Hydrazino-1,3-thiazole und Derivate, ferner (Metall-)chelatoren (z.B. 2-Hydroxyfettsäuren, Phytinsäure, Lactoferrin), Huminsäure, Gallensäuren, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und dessen Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Magnesiumascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-Acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-Palmitat), Rutinsäure und deren Derivate, Flavonoide (z.B. Quercetin, alpha-Glucosylrutin) und deren Derivate, Phenolsäuren (z.B. Gallussäure, Ferulasäure) und deren Derivate (z.B. Gallussäurepropylester, -ethylester, -octylester), Furfurylidenglucitol, Dibutylhydroxytoluol, Butylhydroxyani-
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

- 17 -

sol, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenomethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Resveratrol).

- 5 Ebenfalls vorteilhafte Antioxidantien sind beschrieben in EP-A 900781, EP-A 1 029 849, EP-A 1 066 821, WO-A 01/43712, WO-A 01/70176, WO-A 01/98235 oder auch in WO-A 01/98258.

10 Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

15 Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, oder Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

20 Es folgen zehn beispielhafte Formulierungen, in denen der erfindungsgemäße O/W-Emulgator als Dracorin GOC bezeichnet wird. Dracorin GOC enthält 70-90 Gew.% Glyceryloleatcitrat und 10-30 Gew.% Capryl- / Capric-Triglycerid. Bezogen auf die im Capryl- / Capric-Triglycerid enthaltenden Fettsäuren liegt ein Anteil der Caprylsäure bei 50 bis 65 Gew.% und ein Anteil der Capricsäure bei 35 bis 45 Gew.%. Das Capryl- / Capric-Triglycerid hat eine Viskosität von ca. 30 mPas. Der O/W-Emulgator hat einen pH-Wert von ca. 6 gemessen in 10%iger 1:1-Wasser/Methanol-Mischung und einen HLB-Wert von ca. 12.

- 18 -

Beispiel (1): kaltherstellbare Bodylotion (O/W), Beispiele (2) und(4):
Sonnenschutz-milch (O/W) und Beispiel (3): Gesichtscreme (O/W) mit
Sonnenschutz;

	Name	INCI Name	(1)	(2)	(3)	(4)
A	Abil 100	Dimethicone			0.3	
	Cetiol OE	Dicaprylyl Ether		5.0	1.5	
	Copherol 1250	Tocopheryl Acetate		0.5	0.5	0.5
	Corapan TQ®	Diethylhexyl 2,6-naphthalate		5.0	5.0	2.5
	Cutina FS 45	Palmitic Acid (and) Stearic Acid		2.0		
	Cutina MD	Glyceryl Stearate		1.0	2.0	
	DC 345	Cyclomethicone	2.0			
	Dracorin GOC 2/008580	Glyceryl Oleate Citrate (and) Caprylic/Capric Triglyceride	2.0	4.0	5.0	4.0
	Dragoxat EH 2/044115	2-Ethylhexyl 2-Ethylhexanoate			1.5	
	Edeta BD	Disodium EDTA				0.1
	Hostacerin DGMS	Polyglyceryl-2 Stearate				4.0
	Isopropylpalmitat	Isopropylpalmitat	7.0			
	Keltrol T	Xanthan Gum				0.4
	Lanette 16	Cetyl Alcohol			1.5	
	Lanette O	Cetearyl Alcohol		1.0		
	Miglyol 812	Caprylic/Capric Triglyceride				5.0
	Neo Heliopan® 357	Butyl Methoxydibenzoylmethane		0.8	2.0	1.5
	Neo Heliopan® HMS	Homosalate			5.0	8.0
	Neo Heliopan® MBC	4-Methylbenzylidene Camphor		3.0		

- 19 -

	Neo Heliopan® OS	Ethylhexyl Salicylate			5.0	
	PCL Liquid 100 2/066240	Cetearyl 2-Ethylhexanoate	8.0	5.0		
	Prisorine 3505	Isostearic Acid				0.5
	SF 1214	Cyclopentasiloxane (and) Dimethicone				1.0
	Solbrol P	Propylparaben		0.1	0.1	0.1
	Tegosoft TN	C12-15 Alkyl Benzoate				4.0
	Trilon BD	EDTA			0.1	
	Zinc Oxide neutral H&R	Zinc Oxide				7.0
B	1,3 – Butylenglykol	Butylene Glycol		3.0		
	Carbopol 1382	Carbomer	0.2			
	Carbopol ETD 2050	Carbomer		0.2	0.3	
	Glycerin 99 %	Glycerin			3.0	4.0
	Karion F	Sorbitol	5.0			
	Keltrol T	Xanthan Gum		0.2	0.5	
	Lanette E	Sodium Cetearyl Sul fate				0.75
	Natronlauge, 10% aq.	Sodium Hydroxide	0.2			2.5
	Dragocid Liquid 2/060140	Phenoxyethanol, Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Propyl-, Isobutylparaben	0.8			
	Neo Heliopan® AP	Disodium Phenyl Dibenimidazole Tetrasulfonate				2.2
	Neo Heliopan® AP, 10%ige Lösung neut. Mit NaOH	Disodium Phenyl Dibenimidazole Tetrasulfonate		22.0	25.0	
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol		0.7	0.7	0.7

- 20 -

	Solbrol M	Methylparaben		0.2	0.2	0.2
	Wasser, dest.	Water (Aqua)	74.5	43.5	36.9	50.55
C	Natronlauge, 10% aq.	Sodium Hydroxide		2.4	3.5	
	Perfume Oil	Fragrance (Parfum)				0.5
D	Parfümoel	Fragrance (Parfum)	0.3	0.3	0.3	
	Alpha-Bisabolol nat.	Bisabolol		0.1	0.1	
	(Alle Angaben in %)	Summe	100	100	100	100

Zum Beispiel (1) – Herstellungsverfahren (alle Schritte bei Umgebungstemperatur):

- Teil A/C und B getrennt einwiegen. Carbopol mit Ultra Turrax eindispersieren, dann neutralisieren. Teil B zu Teil A/C unter Verwendung des Ultra-Turrax geben und dann emulgieren.

Zu den Beispielen (2), (3) - Herstellungsverfahren:

- Teil A auf ca. 85°C erhitzen. Für Teil B Rohstoffe ohne Carbopol und Keltrol einwiegen. Carbopol und Keltrol mit Ultra Turrax eindispersieren. Auf ca. 85°C erhitzen. Teil B zu Teil A geben. Teil C sofort zu A/B geben und sodann heiß homogenisieren (Ultra Turrax). Unter Rühren abkühlen lassen und Teil D zugeben und verrühren.

Zum Beispiel (4) - Herstellungsverfahren:

- Teil A auf ca. 85°C erhitzen (ohne Keltrol und Zinkoxid). Keltrol und Zinkoxid mit dem Ultra Turrax in die heiße Lipidphase eindispersieren. Teil B auf ca. 85°C erhitzen. Teil B zu Teil A geben. Unter Rühren auf 60°C abkühlen und homogenisieren (Ultra Turrax). Anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Teil C zugeben und homogenisieren.

- 21 -

Beispiel (5): Haargel-Wax for Men DGHST 0086/01; Beispiel (6): Haar-
 creme (O/W) DCHST 0087/00; Beispiel (7): Haarkurspülung (O/W) mit
 Dragoderm DLHCR 0088/00; Beispiel (8): Sensitiv Balsam Roll-on
 5 (O/W) DRDEO 0089/00; Beispiel (9): Pflegelotion für Feuchttücher
 (O/W) DDTSS 0091/00; Beispiel (10): Hautpflegecreme (O/W) DCSKN
 0092/00

	Rohstoffe	INCI-Bezeichnung	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
A	Abil 350	Dimethicone						1.5
	Abil B 8852	Dimethicone Copolyol		1.0				
	Cetiol HE	PEG-7 Glyceryl Cocoate	1.0					
	Cutina HR Plv.	Hydrogenated Castor Oil			0.5			
	Dracorin GMS 2/008474	Glyceryl Stearate			3.0	2.0		1.0
	Drago-Oat- Active 2/060900	Water (Aqua), Butylene Glycol, Avena Sativa (Oat) Kernel Extr.					1.0	
	Dragoxat EH 2/044115	Ethylhexyl Ethylhexanoate						7.0
	Dracorin GOC 2/008580	Glyceryl Oleate Citrate (and) Caprylic/Capric Tri- glyceride	5.0		3.0	3.0		4.0
	Eumulgin B2	Cetareth-20				2.0		
	Farnesol 2/027040	Farnesol		0.1				
	Fitoderm	Vegetable squamane						3.0
	Lanette 16	Cetyl Alcohol				2.5		4.0
	Lanette O	Cetearyl Alcohol		4.0	1.5			
	Lösungsver- mittler 2/014170	PEG-40 Hydrogenated Cas- tor Oil, Trideceth-9, Water (Aqua)	15.0					
	Neo-Dragocid Flüssig 2/060110	Triethylene Glycol, Imida- zolidinyl Urea, Methylpara- ben, Propylparaben, Dehy- droacetic Acid					0.4	
	Neutralöl 2/950161	Caprylic/Capric Triglyceride	10.0					
	PCL Liquid 100 2/066240	Cetearyl Ethylhexanoate	5.0	2.0	0.5	1		
	Pemulen TR-2	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer					0.2	

- 22 -

	Rewoderm LI 520-70	PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate	1.5					
	Varisoft BT 85	Behentrimonium Chloride		1.0				
	Varisoft TA 100	Distearyldimonium Chloride			2.0			
	Wasser	Water (Aqua)					76.6	
B	-(-Alpha-) Bisabolol, nat. 2/012685	Bisabolol					0.1	
	Aloe Vera-Gel-Konz. 10/1 2/912800	Water (Aqua), Aloe Barbadensis Gel				1.0		
	Butylenglykol	Butylene Glycol	1.0					
	Citronensäure, 10%ig in Wasser	Citric Acid	0.3					
	Dragocid Liquid 2/060140	Phenoxyethanol, Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Propyl-, Isobutylparaben			0.8	0.8		0.8
	Dragoxat EH 2/044115	Ethylhexyl Ethylhexanoate					8.0	
	Dracorin GOC	Glyceryl Oleate Citrate (and) Caprylic/Capric Triglyceride		2.0			0.8	
	Glycerin 99.5 P	Glycerin		6.0				3.0
	Glydant Plus Liquid	DMDM Hydantoin, Iodopropynyl Butylcarbamate	0.2					
	Keltrol F	Xanthan Gum						0.25
	Paraffinöl 5 Gr.E	Paraffinum Liquidum					8.3	
	PCL Liquid 100 2/066240	Cetearyl Ethylhexanoate					3.9	
	Wasser	Water (Aqua)	60.8	82.7	84.7	85.7		75.15
C	Deolite 2/027095	Pentylene Glycol, Dimethyl Phenylpropanol				1.0		
	Dragocid Liquid 2/060140	Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Butylparaben, Propylparaben, Isobutylparaben		0.8				
	Dragoderma 2/012550	Glycerin, Triticum Vulgare (Wheat) Gluten, Water (A-			3.5			

- 23 -

		qua)						
	NaOH 10% Lsg.	Sodium Hydroxide					0.4	
	Parfümöl	Fragrance	0.2	0.4	0.5	1.0		
D	Parfümöl	Fragrance					0.3	0.3
	(Alles in %)	Summe	100	100	100	100	100	100

Zum Beispiel (5) - Herstellungsverfahren:

Phasen A und B getrennt voneinander auf ca. 75°C erhitzen. Unter moderatem Rühren zusammengeben bis der Gel-Wax homogen ist. Anschließend abkühlen lassen, Phase C bei ca. 40°C zugeben und bis zur Homogenität einrühren. pH: ca. 5.2.

Zum Beispiel (6) - Herstellungsverfahren:

Alle Rohstoffe der Phase A mischen, auf 80°C erhitzen und mit einem Ultra Turrax homogenisieren. Mit einem Blattrührer kaltrühren, wobei die Rührgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur reduziert wird. Phase C bei ca. 35°C zugeben. pH: ca. 5.9.

Zu den Beispielen (7) und (8) - Herstellungsverfahren:

Phasen A und B getrennt voneinander auf ca. 80°C erhitzen. Phase B zu A geben (Ultra-Turrax) und emulgieren. Mit einem Blattrührer kaltrühren, dabei die Rührgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur reduzieren. Phase C bei ca. 30°C zugeben. pH: ca. 4.2 für (7) und 5.2 für (8).

Zu den Beispielen (9) und (10) - Herstellungsverfahren:

Pemulen TR-2 bzw. Keltrol F in Wasser unter einem Ultra-Turrax quellen. Phasen A und B getrennt voneinander auf ca. 80°C erhitzen. Phase

- 24 -

B zu A geben (Ultra-Turrax) und emulgieren. Phase C zugeben und nochmals homogenisieren. Mit einem Blattrührer kaltrühren, dabei die Rührgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur reduzieren. Phase D bei ca. 35°C zugeben. pH: ca. 5.5 für (9) und 5.2 für (10).

5

10

Patentansprüche

1. O/W-Emulgator enthaltend

70 bis 90 Gew.% Glyceryleatcitrat und

10 bis 30 Gew.% eines Viskositätsmodifizierers mit einer Viskosität im Bereich von 1 bis 10.000 mPas.

5

2. O/W-Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glyceryleatcitrat ein Ester von Mono- und/oder Dioleinsäureglyceriden mit Zitronensäure ist.

3. O/W-Emulgator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Glyceryleatcitrat durch Veresterung von Zitronensäure mit Monooleinsäureglycerid im Molverhältnis von 0,3:1 bis 1,5:1 erhältlich ist.

10

4. O/W-Emulgator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis im Bereich von 0,7 :1 bis 1,2:1 liegt.

5. O/W-Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glyceryleatcitrat voll neutralisiert ist.

15

6. O/W-Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glyceryleatcitrat einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 8 hat.

7. O/W-Emulgator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert im Bereich von pH 5,8 bis pH 6,2 liegt.

8. O/W-Emulgator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert 6,0 beträgt.

20

- 26 -

9. O/W-Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glyceryleatcitrat einen HLB-Wert im Bereich von 9 bis 15 hat.

10. O/W-Emulgator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der HLB-Wert im Bereich von 11 bis 13 liegt.

5 11. O/W-Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Glyceryleatcitrat am O/W-Emulgator im Bereich von 75 bis 85 Gew.% liegt.

10 12. O/W-Emulgator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Glyceryleatcitrats am O/W-Emulgator 80 Gew.% beträgt.

13. O/W-Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität des Viskositätsmodifizierers im Bereich von 1 bis 1.000 mPas liegt.

15 14. O/W-Emulgator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität des Viskositätsmodifizierers im Bereich von 1 bis 100 mPas liegt.

15. O/W-Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Viskositätsmodifizierer ein natives Öl ist.

20 16. O/W-Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Viskositätsmodifizierer ein Capryl- / Capric-Triglycerid ist.

17. O/W-Emulgator nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil der Caprylsäure bei 50 bis 72 Gew.% und ein Anteil der Capricsäure bei 26 bis 45 Gew.% jeweils bezogen auf die im Triglycerid enthaltenden Fettsäuren liegt.

- 27 -

18. Verwendung von Glyceryloleatcitrat oder eines O/W-Emulgators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 in kosmetischen oder dermatologischen Zusammensetzungen.

5 19. Verwendung nach Anspruch 18 zur Komplexierung von Metallspuren in lipophilen Systemen, als Synergist und Lösungsvermittler für Antioxidantien oder in Hautpflege- oder Schminkprodukten.

20. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die kosmetische oder dermatologische Zusammensetzung eine Emulsion ist und ein Anteil des O/W-Emulgators an der Gesamtformulierung 2 bis 5
10 Gew.% beträgt.

21. O/W-Emulsion enthaltend einen O/W-Emulgator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/050961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D1/835 A61K7/50 B01F17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/37282 A (BEIERSDORF AG) 29 July 1999 (1999-07-29) page 2, line 19 - page 3, line 18; claims; examples & EP 1 049 452 A 8 November 2000 (2000-11-08) cited in the application	1,8-10, 13-21
A	PROSPERIO G ET AL: "Neuere essbare O/W-Emulgator-Mischungen" RIECHSTOFFE AROMEN KOSMETICA (RAK), FACHVERLAG V. FRANKENSTEIN. ESCHERSHAUSEN, DE, vol. 28, no. 1, 1978, pages 8-12, XP002112591 the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2005

Date of mailing of the international search report

17 JAN 2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1-4 (all partly) , 18-21 (all partly)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
See Supplemental Sheet PCT / ISA / 210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of II.2

Claims: 1-14 (all in part), 18-21 (all in part)

The current claims 1-14 and 18-21 relate to a disproportionately large number of possible products, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, that is the parts concerning page 10, lines 3-14 of the description as well as claims 15 and 16.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/050961

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9937282	A	29-07-1999	DE 19802206 A1	29-07-1999
			DE 59904724 D1	30-04-2003
			WO 9937282 A2	29-07-1999
			EP 1049452 A2	08-11-2000
			ES 2193685 T3	01-11-2003
			JP 2002501014 T	15-01-2002
			US 6503518 B1	07-01-2003
EP 1049452	A	08-11-2000	DE 19802206 A1	29-07-1999
			DE 59904724 D1	30-04-2003
			WO 9937282 A2	29-07-1999
			EP 1049452 A2	08-11-2000
			ES 2193685 T3	01-11-2003
			JP 2002501014 T	15-01-2002
			US 6503518 B1	07-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/050961

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D1/835 A61K7/50 B01F17/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/37282 A (BEIERSDORF AG) 29. Juli 1999 (1999-07-29) Seite 2, Zeile 19 - Seite 3, Zeile 18; Ansprüche; Beispiele & EP 1 049 452 A 8. November 2000 (2000-11-08) in der Anmeldung erwähnt	1,8-10, 13-21
A	PROSPERIO G ET AL: "Neuere essbare O/W-Emulgator-Mischungen" RIECHSTOFFE AROMEN KOSMETICA (RAK), FACHVERLAG V. FRANKENSTEIN. ESCHERSHAUSEN, DE, Bd. 28, Nr. 1, 1978, Seiten 8-12, XP002112591 das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17 JAN 2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/050961

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 1-14 (alle teilweise), 18- 21 (alle teilweise)
weil sie sich auf Teile der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle Internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEI BLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-14 (alle teilweise), 18- 21 (alle teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1-14 und 18-21 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Produkte , von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Beschreibung Seite 10, Zeilen 3-14 , sowie die Ansprüche 15 und 16.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/050961

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9937282 A	29-07-1999	DE 19802206 A1	29-07-1999
		DE 59904724 D1	30-04-2003
		WO 9937282 A2	29-07-1999
		EP 1049452 A2	08-11-2000
		ES 2193685 T3	01-11-2003
		JP 2002501014 T	15-01-2002
		US 6503518 B1	07-01-2003
EP 1049452 A	08-11-2000	DE 19802206 A1	29-07-1999
		DE 59904724 D1	30-04-2003
		WO 9937282 A2	29-07-1999
		EP 1049452 A2	08-11-2000
		ES 2193685 T3	01-11-2003
		JP 2002501014 T	15-01-2002
		US 6503518 B1	07-01-2003